

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-209876

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月3日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

C 2 3 C 16/44  
H 0 1 L 21/205  
21/31  
// B 0 5 B 9/00

F I

C 2 3 C 16/44  
H 0 1 L 21/205  
21/31  
B 0 5 B 9/00

B

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-26378

(22) 出願日 平成10年(1998) 1月26日

(71) 出願人 000227973

日本エー・エス・エム株式会社  
東京都多摩市永山6丁目23番1

(72) 発明者 佐藤 清志

東京都多摩市永山6丁目23番1 日本エー・エス・エム株式会社内

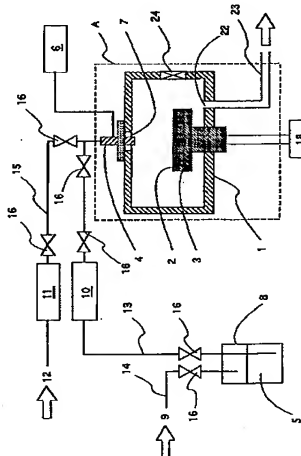
(74) 代理人 弁理士 竹内 澄夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 薄膜形成装置及び方法

(57) 【要約】

【課題】 流量が安定かつ大容量の低蒸気圧液体反応材料を供給することが可能な薄膜形成装置を与える。

【解決手段】 低蒸気圧液体反応材料を使用して薄膜を形成するための装置及び方法が与えられる。本発明に係る薄膜形成装置は、反応室と、所定の流量の液体反応材料を供給するための手段と、前記反応室及び前記手段に接続され、前記液体反応材料を霧状にして前記被処理体表面上に直接噴霧する手段とから成る。液体反応材料は超音波振動子によって霧化され基板上に噴霧される。霧状の反応材料は基板表面上で加熱気化され、薄膜が形成される。本発明に係る薄膜形成装置は、付加的にパーシガス、クリーニングガス及び他の反応ガスを供給する手段を有することができる。さらに反応室はプラズマ処理室であってもよい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】被処理体表面上に薄膜を形成するための装置であって、反応室と、所定の流量の液体反応材料を供給するための手段と、前記反応室及び前記手段に接続され、前記液体反応材料を霧状にして前記被処理体表面上に直接噴霧する手段と、から成る装置。

【請求項2】請求項1に記載の装置であって、前記液体反応材料を供給するための手段は、液体反応材料を収容する容器と、液体流量制御器と、を含む、ところの装置。

【請求項3】請求項1に記載の装置であって、前記霧状にする手段は、超音波発振器、及び該超音波発振器に接続された超音波振動子を含む、ところの装置。

【請求項4】請求項1に記載の装置であって、さらに、前記被処理体を所定の温度に保持するための手段を含む、ところの装置。

【請求項5】請求項4に記載の装置であって、さらに、所定の流量のバージガスを供給するための手段を含む、ところの装置。

【請求項6】請求項5に記載の装置であって、さらに、所定の流量の反応材料ガスを供給するための手段を含む、ところの装置。

【請求項7】請求項5または6に記載の装置であって、さらに、所定の流量のクリーニングガスを供給するための手段を含む、ところの装置。

【請求項8】請求項1から7のいずれかに記載の装置であって、さらに、前記反応室内部に高周波放電領域を生成するための手段を含む、ところの装置。

【請求項9】被処理体表面上に薄膜を形成するための方法であって、流量制御された液体反応材料を霧状にして反応室内の被処理体表面上に直接噴霧することと特徴とする方法。

【請求項10】請求項9に記載の方法であって、前記液体反応材料は超音波振動子によって霧状にされる、ところの方法。

【請求項11】請求項10に記載の方法であって、さらに、前記霧状の液体反応材料とともに流量制御された反応材料ガスを反応室内に供給する工程を含む、ところの方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜形成装置及び方法に関し、特に蒸気圧の低い液体反応材料を使用した薄膜の気相成長装置及び方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、半導体回路または液晶回路などの製造工程において、さまざまな薄膜の形成のために化学的気相蒸着法(CVD法)が採用されてきた。CVD法は、膜形成に必要な材料ガスにプラズマ励起エネルギーまたは熱エネルギーを与えて基板上に薄膜を形成すると

いうものである。近年、半導体回路の高集積化への要求から、反応材料として段差被覆性及び埋め込み性に優れた低蒸気圧の液体反応材料が使用されている。

【0003】該液体反応材料を気化させて反応炉へ送り込むための方法として、液体材料中に不活性ガスを通して気化させるバブリング法、液体材料を直接加熱気化させるペーキング法、加熱・減圧された空間に液体材料をキャリアガスとともに導入して気化させる直接気化方式、超音波振動子によって噴霧化した液体反応材料を加

10

熱し気化する超音波方式などがある。

【0004】しかし、従来のこれらの方法では以下の理由から安定した一定量の反応ガスを供給することができず、また大容量の低蒸気圧液体反応材料を与えることができないため、膜の再現性及び成長速度が低下するという欠点を有する。

【0005】すなわち、上記バブリング法では、気化した液体材料の流量を一定に保つためには、液体材料の温度を一定に保つ必要がある。しかし、液体材料の温度はキャリアガスにより気化される際の蒸発潜熱によって徐々に低下しており、気化処理工程の間中一定に保持するのは技術的に困難である。

20

【0006】また、バブリング法及び直接気化方式では、大容量の液体材料ガスを得るために、キャリアガスを増加させる必要がある。しかし、液体材料ガスの絶対量を増加させても、液体材料ガスの濃度が低下するため、結局成膜速度は低下してしまう。

【0007】さらに、ペーキング法では、大容量の液体材料ガスを得るためには、大きくかつ高価な加熱恒温槽で液体材料ガスを高温に加熱する必要がある。しかしこの方法は加熱により分解または変質しやすい液体材料には使用できない。また、液体材料ガスの再液化を防止するべく流路全体を加熱しておく必要があり、器具の耐熱性及び装置コストの問題から高温化にも限界がある。

30

【0008】さらにまた、超音波方式でも、加熱により分解・変質しやすい液体材料を使用することができない。また気化しにくい液体材料を使用した場合、液体材料を気化させるのに加熱する必要があるが、その際、超音波振動子の耐熱性が問題になる。

## 【0009】

40

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、精密に一定量の液体反応材料を安定供給することができる薄膜形成装置を与えることである。

【0010】また、本発明の他の目的は、大容量の低蒸気圧液体反応材料を供給することのできる薄膜形成装置を与えることである。

【0011】さらに、本発明の他の目的は、あらゆる液体反応材料を使用できる薄膜形成装置を与えることである。

## 【0012】

50

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため

3

に、本発明に係る装置は以下の手段から成る。

【0013】本発明に係る被処理体表面上に薄膜を形成するための装置は、反応室と、所定の流量の液体反応材料を供給するための手段と、前記反応室及び前記手段に接続され、前記液体反応材料を霧状にして前記被処理体表面上に直接噴霧する手段と、から成る。

【0014】具体的には、前記液体反応材料を供給するための手段は、液体反応材料を収容する容器と、液体流量制御器と、を含む。

【0015】また具体的には、前記霧状にする手段は、超音波発振器、及び該超音波発振器に接続された超音波振動子を含む。

【0016】さらに、本発明に係る装置は、好適には前記被処理体を所定の温度に保持するための手段を含む。

【0017】さらに、本発明に係る装置は、好適には所定の流量のバージガスを供給するための手段を含む。

【0018】さらに、本発明に係る装置は、好適には所定の流量の反応材料ガスを供給するための手段を含む。

【0019】さらに、本発明に係る装置は、好適には所定の流量のクリーニングガスを供給するための手段を含む。

【0020】さらに、本発明に係る装置は、好適には前記反応室内部に高周波放電領域を生成するための手段を含む。

【0021】一方、本発明に係る被処理体表面上に薄膜を形成するための方法は、流量制御された液体反応材料を霧状にして反応室内の被処理体表面上に直接噴霧することを特徴とする。

【0022】具体的には、前記液体反応材料は超音波振動子によって霧状にされる。

【0023】本発明に係る方法はさらに、前記霧状の液体反応材料とともに流量制御された反応材料ガスを反応室内に供給する工程を含む。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明を図面とともに説明する。

【0025】図1は、本発明に係る薄膜形成装置の好適実施例の略示図である。本発明に係る薄膜形成装置は、反応室1と、所定の流量の液体反応材料5を供給するための手段と、上記反応室1の上部に結合された霧化手段4と、所定の量のバージガスを供給するための手段と、から成る。

【0026】反応室1の天井部には霧化手段4からの霧状液体材料を受け入れるための吸入口7が設けられ、底部には処理済みの液体材料を外部へ排出するための排出口22が設けられている。排出口22は配管23を通じて外部の真空ポンプなどの排気装置（図示せず）に接続されている。また反応室1の側面部には半導体基板を搬入及び搬出するためのゲート弁付開口部24が設けられている。反応室1の内部には、半導体基板2及び該半導体基板を保持

4

するためのサセプタ3が配設されている。サセプタ3は外部の温度制御器18に接続され、半導体基板2を所定の温度に保持する。

【0027】所定の流量の液体反応材料5を供給するための手段は、液体反応材料5を収容するステンレス製の容器8、ライン13上に配された液体流量制御器10及び好適には3つのバルブ16から成る。容器8の上蓋には、圧送用の不活性ガス（例えば、ヘリウムガス）を送り込むための入力ポート9及びバルブ16が配設されたライン14が接続されている。入力ポート9から不活性ガスが導入されると、容器8の内部の気圧が上昇し液体反応材料5が押し出され、ライン13を通じてバルブ16を通過し、液体流量制御器10に達する。液体流量制御器10で所定の流量に制御された液体反応材料5は2つのバルブ16を通じて霧化手段4に達する。ここでバルブ16は手動式、電動式または空気式のいずれでもよい。

【0028】反応室1の上部には後に詳しく説明する霧化手段4が接続されており、霧化手段4には超音波発振器6が電気的に接続されている。霧化手段4によって液体反応材料5は霧状になり、基板2表面上に均一に噴霧される。

【0029】また霧化手段4には、入力ポート12及びライン15上に配された質量流量制御器11及び好適には2つのバルブ16から成るバージガス供給手段が接続されている。薄膜形成処理の終了後、バージガスがライン15を通じて霧化手段4内を通過することによって、内部に残留した未反応液体が排出される。バージガスは質量流量制御器11により所定の流量に制御されている。ここで、上記バルブ16、液体流量制御器10、質量流量制御器11、及び霧化手段4、及び温度制御器18の動作をすべてプログラミングしてコンピュータによって自動的に制御することも可能である。

【0030】図2は、図1の部分Aを拡大したものである。霧化手段4は、中心軸線Aを貫通する流路31及び超音波発振器6に接続された超音波振動子20を含む。霧化手段4は接続板19を介して反応室1に接続されている。霧化手段4のホーン先端21の中心には細孔17が設けられ、該細孔17の径の大きさは液体反応材料の供給量の多少によって決定される。また、半導体基板2とホーン先端21との距離は、霧化された液体反応材料5が半導体基板2上に均一に噴霧されるように設定されている。液体流量制御器10によって流量制御された液体反応材料5は、流路31を通過し、超音波振動子20による振動によりホーン先端21で超音波霧化される。霧化された液体反応材料5は半導体基板2上に均一に噴霧され、所定の温度に加熱された基板表面に到達する間に気化する。このように、液体材料は成膜時に気化するため、高い精度で流量を制御することが可能であると同時に大容量化が可能である。また、成膜前の気化装置全体を加熱しておく必要も全くない。

5

【0031】図3は、本発明に係る薄膜形成装置の他の実施例を略示したものであり、図4は、その反応室部分Bの部分拡大図である。上記好適実施例と同一の手段は同じ符号で記述されている。好適実施例との相違は、付加的に反応材料ガス供給手段、クリーニングガス供給手段及び希釈溶媒供給手段を有し、反応室がプラズマ処理可能なように変更されている点である。

【0032】反応材料ガス供給手段は入力ポート30及びライン27に配された質量流量制御器11及び好適には3つのバルブ16から成る。例えば、基板2上にシリコン酸化膜を形成したい場合、液体反応材料5としてTEOS(テトラエチルオルトシリケート $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ )が、反応材料ガスとしてオゾン( $\text{O}_3$ )を含む酸素ガスがそれぞれ使用される。この場合、ポート30から吸入されたオゾン含有酸素ガスは質量流量制御器11で所定の流量に制御され、バルブ16を通して、吸気口29から反応室1内部に導入される。霧化手段4によって霧化されたTEOSと吸気口29から導入されたオゾン含有酸素ガスは、好適には400℃に加熱保持された基板2上で化学反応を起こし、シリコン酸化膜が生成される。また、液体反応材料5としてTEOSを、反応材料ガスとして酸素( $\text{O}_2$ )を使用してもシリコン酸化膜を形成することができる。この場合、ポート30から吸入された酸素ガスは質量流量制御器11で同様に所定の流量に制御され、バルブ16を通して、吸気口29から反応室1内部に導入される。霧化手段4によって霧化されたTEOSと吸気口29から導入された酸素ガスは、好適には350℃に加熱保持された基板2上でプラズマ励起された化学反応を起こし、シリコン酸化膜が生成される。

【0033】付加的に、本発明に係る薄膜形成装置は、クリーニングガス供給手段を含むこともできる。該クリーニングガス供給手段は、入力ポート25及びライン26上に配された質量流量制御器11及びバルブ16から成る。ライン26の一端はライン27と接続されている。ここで、クリーニングガスの種類は液体反応材料または形成膜の種類によって異なり、例えば上記TEOSを使ったシリコン酸化膜形成の場合にはフッ素系ガスが使用される。フッ素系ガスは質量流量制御器11で所定の流量に制御され、バルブ16を通して、吸気口29から反応室1内部に導入される。反応室内壁などに付着した反応副生成物やサセプタ上に形成された薄膜などの汚染物質は、フッ素系ガスを使って好適にはプラズマエッチングにより除去される。

【0034】さらに付加的に、本発明に係る薄膜形成装置は、希釈溶媒供給手段を含むこともできる。該希釈溶媒供給手段は、入力ポート44及びライン28上に配された液体流量制御器10及びバルブ16から成る。ライン28の一端はライン13に接続されている。希釈溶媒供給手段は、液体反応材料5の霧化が困難なほどその粘性が高い場合、または霧状粒子の直径が大きい(数十 $\mu\text{m}$ )の場合に、液体反応材料5の粘性を下げるために使用される。使用される溶媒の種類は膜形成反応に対し不活性の

6

ものが選択される。流量制御器10を通じて流量制御された液体反応材料5は流量制御器10を通じて流量制御された希釈溶媒と所定の混合比で混合される。最適な粘性を得た液体反応材料5は霧化手段4で霧状にされ、基板2表面上に噴霧される。

【0035】他の実施例における反応室は、通常の熱CVD用の反応室であってもよいが、プラズマ励起を利用したプラズマCVD用の処理室であってもよい。図3の反応室1'はプラズマ処理室を略示したものであり、図4は、その部分拡大図である。反応室1'の天井部には円環状のプレート電極35が設けられ、好適には13.56MHzの高周波電圧を発生させる高周波発振装置33と同軸ケーブルを介して接続されている。反応室1'の外壁は接地され、反応室の内壁及びサセプタ34は同電位に保持される。プレート電極35と反応室1'は絶縁リング36によって電気的に絶縁されている。またプレート電極35と霧化手段4は絶縁フランジ37によって電気的に絶縁されている。反応材料ガスを供給するためのライン27及びクリーニングガスを供給するためのライン26の一端は絶縁フランジ37に設けられた吸気口29に接続されている。反応室1'の内部は真空ポンプ(図示せず)によって排気される。プレート電極35に高周波電圧が印加されると、プレート電極35とサセプタ34及び反応室内壁との間でプラズマ放電が発生し、基板表面付近の液体反応材料5の霧状粒子はプラズマ励起エネルギーを得て活性化し化学反応を起こして基板表面に薄膜を形成する。本発明による薄膜形成装置によれば、150℃程度の温度で熱分解してペンタエトキシタングル( $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ )を液体反応材料として使用し、反応材料ガスとして酸素ガスを使用して、基板上に酸化タングル薄膜を形成することができる。

【0036】

【発明の効果】本発明に係る薄膜形成装置によれば、流量が安定でかつ大容量の低蒸気圧液体反応材料を扱うことが可能となり、膜質の優れた再現性の高い薄膜を形成することができる。

【0037】本発明に係る薄膜形成装置によれば、従来のような液体反応材料の気化処理が不要となり、熱で分解または変質しやすい材料でも使用することが可能となった。

【0038】さらに、本発明に係る薄膜形成装置によれば、気化処理用の付加的装置が不要となり装置の省スペース化及びコストダウンが実現できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に係る薄膜形成装置の好適実施例の略示図である。

【図2】図2は、図1の部分拡大図である。

【図3】図3は、本発明に係る薄膜形成装置の他の実施例の略示図である。

【図4】図4は、本発明に係る薄膜形成装置の他の実施例の部分拡大図である。

(5)

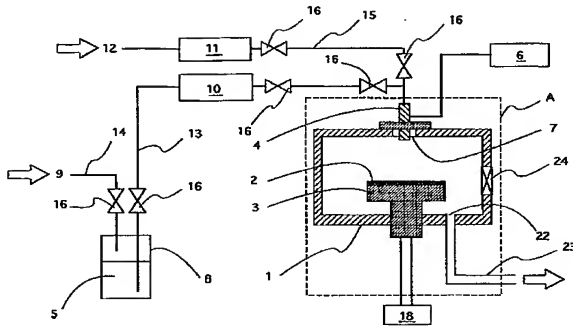
特開平11-209876

## 【符号の説明】

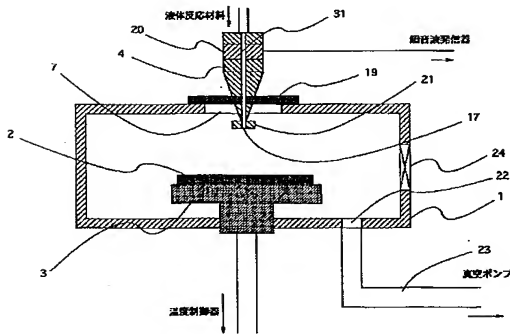
- 1 反応室  
2 基板  
3 サセプタ  
4 霧化手段  
5 液体反応材料  
6 超音波発振器  
7 吸入口  
8 容器  
9 入力ポート

- 10 液体流量制御器  
11 質量流量制御器  
12 入力ポート  
13, 14, 15 ライン  
16 バルブ  
18 温度制御器  
22 排出口  
23 配管  
24 ゲートバルブ付き開口部

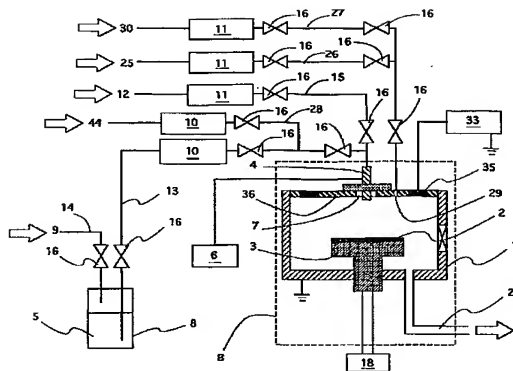
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

